

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 82111045.9

⑤① Int. Cl.³: C 23 C 3/00

㉔ Anmeldetag: 30.11.82

③① Priorität: 07.12.81 DE 3148330

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.83 Patentblatt 83/24

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften e.V.
Bunsenstrasse 10
D-3400 Göttingen(DE)

⑦② Erfinder: Quast, Helmut, Prof., Dr.
Am Hubland
D-8700 Würzburg(DE)

⑦② Erfinder: Raber, Johannes, Dr.
Wilhelm-Raabe-Gasse 17
A-8010 Graz(AT)

⑦② Erfinder: Ott, Walter, Dr.
Zinzendorfsgasse 23
A-8010 Graz(AT)

⑦② Erfinder: von Schnering, Hans-Georg, Prof., Dr.
Theodor-Storm-Weg 7
D-7031 Aidlingen(DE)

⑦② Erfinder: Peters, Karl, Dr.
Hauffstrasse 25
D-7250 Leonberg 6(DE)

⑦④ Vertreter: Weickmann, Heinrich, Dipl.-Ing. et al.
Patentanwälte Dipl.-Ing. H. Weickmann Dipl.-Phys. Dr. K.
Fincke Dipl.-Ing. F.A. Weickmann Dipl.-Chem. B. Huber
Dr.-Ing. H. Liska Möhlstrasse 22
D-8000 München 86(DE)

⑤④ Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten auf Oberflächen von unedlen Metallen.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten auf Oberflächen von unedlen Metallen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Beschichtungsbad verwendet, das einen Edelmetallkomplex enthält, der durch Umsetzung eines einwertigen Edelmetallhalogenids mit einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer Halogenwasserstoffsäure erhalten wird. Das Verfahren erlaubt eine sehr einfache und rasche Abscheidung von gut haftenden Edelmetallschichten mit Schichtstärken von etwa 0,01 bis 4 µm. Die cyanidfreien Beschichtungsbäder ermöglichen eine einfache Handhabung und problemlose Abfallbeseitigung.

EP 0 081 183 A1

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten auf Oberflächen von unedlen Metallen.

Mit Edelmetallschichten überzogene Metallgegenstände spielen in zahlreichen Gebieten der Technik, wie z. B. in der Elektrotechnik, in der Elektronik, beim Bau medizinischer Geräte, in der Restaurationstechnik, im Korrosionsschutz, in der Schmuckindustrie, Veredelungstechnik, Raumfahrt, in der Mechanik, aber auch im Unterricht in zunehmendem Maße eine Rolle.

Die bekannten Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten auf Oberflächen von unedlen Metallen besitzen verschiedene Nachteile, die ihre Verwendung zum Teil erheblich einschränken. Das Arbeiten mit bekannten kommerziell erhältlichen Beschichtungsbädern erfordert relativ lange Verweilzeiten der Werkstücke in den Beschichtungsbädern, und es werden Überzüge erhalten, deren Schichtdicken zum Teil den gestellten Anforderungen nicht genügen. Ein weiterer großer Nachteil der bekannten Beschichtungsbäder ist ihre Giftigkeit aufgrund ihres Cyanidgehalts, wodurch sich insbesondere Probleme bei der Handhabung und Abfallbeseitigung ergeben.

Aufgabe der Erfindung ist deshalb die Bereitstellung eines Verfahrens zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten, das die aufgezeigten Nachteile vermeidet und das die Herstellung gut haftender Schichten mit ausreichenden Schichtstärken ermöglicht. Diese Aufgabe wird mit der vorliegenden Erfindung gelöst.

2

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten auf entsprechend unedleren Metallen durch Inkontaktbringen des zu beschichtenden Gegenstands mit einem Beschichtungsbad, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Beschichtungsbad verwendet, das einen Edelmetallkomplex enthält, der durch Umsetzung eines einwertigen Edelmetallhalogenids mit einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer Halogenwasserstoffsäure erhalten wird.

10

Für die Herstellung des Beschichtungsbaus geeignete einwertige Edelmetallhalogenide sind vorzugsweise Edelmetallbromide, Edelmetalljodide und Edelmetallchloride.

Einwertige Edelmetallhalogenide sind solche von Kupfer und in erster Linie von Silber und Gold.

Als zur Komplexbildung mit dem abzuscheidenden Metall befähigte Basen sind prinzipiell alle Verbindungen geeignet, die durch die zur Herstellung des Beschichtungsbaus verwendete Halogenwasserstoffsäure protoniert werden können. Im Hinblick auf die Stabilität der Komplexe und die Qualität der Beschichtung werden dabei vorzugsweise solche Basen eingesetzt, die unter den angewandten Reaktionsbedingungen leicht protoniert werden.

25

Im allgemeinen sind für die Komplexbildung besonders gut geeignet basische stickstoffhaltige Verbindungen, wie insbesondere Ammoniak und Amine, wie z. B. Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Hydroxylamin-hydrochlorid, Hydrazin-dihydrochlorid, Methyllummoniumchlorid, Benzylammoniumchlorid, Benzylammoniumbromid, 2-Aminopropan-hydrochlorid, Cyclohexylammoniumchlorid, 1-Amino-4-methyl-bicyclo[2.2.2]octan-hydrochlorid, 1-Aminoadamantan-hydrochlorid, Glycinmethylesterhydrochlorid oder Glycinäthylesterhydrochlorid; Carbonsäureamide, wie z. B. Formamid, N-Methylformamid, N-Iso-

propylformamid, N-Cyclohexylformamid, N-(2,4-Dimethyl-pentyl-3)-formamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Diäthylformamid, N-Methylacetamid, N-Äthylacetamid, N,N-Diäthylacetamid oder Propionamid; Harnstoffderivate, wie z. B. N,N'-Dimethylharnstoff oder N,N-Dimethylharnstoff; basische Stickstoffheterocyclen, wie z. B. Morpholin, N-Methylmorpholin, N-Methyl-2-pyrrolidinon, N-Formyl-pyrrolidin, 1-Aza-bicyclo-[2.2.2]octan-hydrochlorid, Pyridin oder Chinolin; und basische Phosphorverbindungen, wie z. B. Hexamethyl-phosphorsäure-triamid.

In bestimmten Fällen ist auch der Einsatz von Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Benzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol, Chlorbenzol oder Cyclohexan; von Alkoholen, wie z. B. Methanol, Äthanol, Propanol, 2-Propanol, 2-Methylpropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Glycerin, Cyclohexanol, Äthylenglykolmonoäthyläther, Diäthylenglykolmonomethyläther oder Triäthylenglykoldimethyläther; von Äthern, wie z. B. Diisoamyläther, Diäthylenglykoldiäthyläther, Triäthylenglykoldimethyläther, Tetraäthylenglykoldimethyläther oder Dioxan; von Ketonen, wie z. B. Aceton, Acetylaceton, Methyl-isopropylketon, Diisopropylketon oder Cyclohexanon; von Carbonsäureestern, wie z. B. Essigsäuremethylester, Propionsäureäthylester, Acetessigester oder Phthalsäuredimethylester; von Carbonsäurenitrilen, wie z. B. Benzonitril, Benzylcyanid, Propionitril, Iso-butyronitril oder Acetonitril; oder auch von Schwefelverbindungen, wie z. B. Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Thiosemicarbazid, Thiobenzamid oder N-Phenyl-thioharnstoff möglich. Diese Verbindungen ergeben insbesondere mit Überschuß von konzentrierte Jodwasserstoffsäure und Edelmetallhalogenid gute Edelmetallbeschichtungslösungen.

Als Halogenwasserstoffsäuren kommen insbesondere Chlorwas-

serstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff in Frage, wobei ihre Eignung im allgemeinen mit steigendem Atomgewicht des Halogens zunimmt. Die Wahl der am besten geeigneten Säure hängt aber auch von den übrigen Komponenten, insbesondere vom pK_b -Wert der Base bzw. dem pK_s -Wert ihrer konjugierten Säure ab, aber auch von den übrigen Reaktionsbedingungen.

Als Substrat für die abzuscheidenden Edelmetalle können im allgemeinen alle Metalle verwendet werden, die unedler sind als das jeweilige abzuscheidende Metall. Im Hinblick auf die Eigenschaften der Überzüge (Haftung und Dicke der Schicht) besonders geeignete Substratmetalle für Kupfer sind z. B. Zink, Eisen und Blei; für Silber z. B. Zink, Eisen, Nickel, Zinn, Blei und Kupfer; und für Gold z. B. Nickel, Kupfer und Silber.

Die Umsetzung des Edelmetallhalogenids mit der Base und der Halogenwasserstoffsäure kann durch einfaches Zusammenmischen dieser Komponenten erfolgen. Die Reaktion kann ohne oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden, wobei als Lösungsmittel auch ein Überschuß an Base dienen kann.

Das Molverhältnis Base/Edelmetallhalogenid/Halogenwasserstoffsäure wird so gewählt, daß die gesamte Menge an Edelmetallhalogenid bei der Reaktion gelöst wird. Zweckmäßig liegt es im Bereich von 1 bis 40/1/1, wobei aber der Molwert der Base und der Halogenwasserstoffsäure auch wesentlich höher, beispielsweise doppelt so hoch, sein kann. Das günstigste Molverhältnis richtet sich dabei insbesondere nach der Art der Durchführung der Umsetzung.

Geeignete Lösungsmittel sind gegenüber der Komplexbildungsreaktion inerte, insbesondere aprotische organische Lösungs-

mittel, wie z. B.

Tetrachlorkohlen-

stoff und insbesondere Aceton. Die Lösungsmittel müssen dabei schwächer basisch sein als die eingesetzte Base.

Unter diesen Voraussetzungen kann auch eine Base, wie z.B.

5 Dimethylformamid, als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Umsetzung wird bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen durchgeführt. In letzterem Fall resultieren jedoch besonders bei hydrolyseempfindlichen Basen basische Spaltpro-
10 dukte, die wieder ihrerseits mit Halogenwasserstoffsäure Hydrochloride ergeben und mit dem Edelmetallhalogenid komplexieren. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn Formamide in der Hitze mit Halogenwasserstoffsäure und Edelmetallhalogenid zur Reaktion gebracht werden. Es tritt Spaltung in
15 Ameisensäure und Amin ein, letzteres reagiert dann sogleich zum Hydrochlorid, welches letztlich das eigentlich komplexierende Agens darstellt. Es kann auch vorteilhaft sein, die Umsetzung und die daran anschließende Metallabscheidung unter einer Inertgasatmosphäre, z. B. unter
20 Stickstoff, durchzuführen.

Das Edelmetallhalogenid wird vorzugsweise in feinpulverisierter Form zugegeben; die Halogenwasserstoffsäure kann in flüssiger Form zugegeben oder gasförmig eingeleitet
25 werden.

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise nach einer der drei folgenden Verfahrensvarianten:

- 30 (a) Vorlegen der Base und Zugabe von Metallsalz und Säure, vorzugsweise unter Rühren. Das Molverhältnis Base/Metallsalz/Säure beträgt dabei $\geq 30/1/1$. Wenn die Base bei Raumtemperatur fest ist, wird zweckmäßigerweise in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie z. B. Ace-
35 ton, gearbeitet. Das Metallsalz wird dann in feinpulverisierter Form zugegeben. Anschließend wird die Ha-

- logenwasserstoffsäure bei Raumtemperatur zugetropft, wobei das Metallsalz in Lösung geht und eine farblose bis gelbliche Lösung resultiert. Wenn das Metallsalz nicht vollständig in Lösung geht, kann noch nachgesäuert werden.
- 5
- (b) Zugabe des Metallsalzes zu einer Mischung von Base und Säure unter Rühren. Geeignetes Molverhältnis wie unter (a).
- (c) Ein Mol Hydrohalogenid der Base wird in einem aprotischen Lösungsmittel, das schwächer basisch ist als
- 10 die eingesetzte Base, gelöst oder suspendiert. Dazu wird unter Rühren 1 Mol Metallsalz zugegeben, wobei entweder eine klare Lösung entsteht oder der Metallkomplex ausfällt.
- 15 Die z. B. nach einer der Verfahrensvarianten (a), (b) oder (c) erhaltene Reaktionslösung kann, gegebenenfalls nach Verdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel, direkt als Beschichtungsbad (Metallabscheidelösung) eingesetzt werden.
- 20
- Es kann jedoch zweckmäßig sein, die erhaltenen Lösungen nach Verdünnen mit etwa $1/5$ des Volumens eines geeigneten Lösungsmittels (als Lösungsmittel eignet sich dabei ein für die Umsetzung verwendbares aprotisches Lösungsmittel,
- 25 wie z. B. Aceton oder Tetrachlorkohlenstoff, oder deren Gemische) mit etwa der dreifachen Menge der zur Umsetzung benötigten Halogenwasserstoffsäure zu versetzen. Dadurch kann eine hohe Stabilität der Lösung, eine schnellere Abscheidung, stärkere und gleichmäßigere Schichtdicken und
- 30 eine bessere Ausnutzung des eingesetzten Metallsalzes erreicht werden.
- Die Stabilität der erhaltenen Lösungen ist im allgemeinen sehr gut. Lösungen von Silberkomplexen können z. B. über
- 35 mehrere Jahre fast unverändert aufbewahrt werden.

Für eine raumsparende Lagerung und für den Transport kann

- es aber auch zweckmäßig sein, die Edelmetallkomplexe aus ihren Reaktionslösungen zu isolieren und erst kurz vor dem Gebrauch wieder aufzulösen. Die Edelmetallkomplexe können durch Verdünnen der Reaktionslösungen mit einem
- 5 die Komplexe schlecht lösenden Lösungsmittel, wie z. B. mit Aceton, isoliert werden. Aus diesen Komplexen kann dann das Beschichtungsbad bei Bedarf durch Auflösen in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. in Dimethylformamid, erhalten werden. Die Auflösung geschieht dabei in
- 10 der Regel unter leichtem Erwärmen, z. B. bei 60°C. Zur Vermeidung einer Zersetzung des Komplexes und zur Erhaltung der Abscheidequalität und Stabilität soll dabei eine Überhitzung vermieden werden.
- 15 Die Wahl und Menge einer komplexbildenden Komponente (Base, Metall oder Halogenwasserstoffsäure) richtet sich insbesondere nach der Art der übrigen komplexbildenden Komponenten, nach der Art des abzuscheidenden Metalls, aber auch nach der Art des Metallsubstrats, auf das abgeschie-
- 20 den wird, sowie nach den angewandten Reaktionsbedingungen, wie z. B. der Art des Lösungsmittels. Es ist auch möglich, zwei oder mehrere Basen und/oder zwei oder mehrere Halogenwasserstoffsäuren zu verwenden. Ferner können auch Gold/Silber-Mischungen abgeschieden werden.
- 25 Die Auswahl, Kombination und das Mengenverhältnis der komplexbildenden Komponenten hängt weiterhin auch von der gewünschten Abscheidegeschwindigkeit (Reaktivität) und Selektivität des Beschichtungsbad ab. So wurde gefunden,
- 30 daß in der Regel eine abnehmende Säurestärke, ein abnehmender Ionendurchmesser des Halogenidions im Metallsalz, und eine abnehmende Basenstärke eine größere Reaktivität ergeben ("starke Abscheidelösung"). Auf der anderen Seite ergeben solche sehr reaktive "starke Abscheidelösungen"
- 35 (z. B. sehr schwach basisches Amin/Metallchlorid/Chlorwasserstoffsäure) auf sehr unedlen Metallen (wie z. B. auf Zink oder Zinn) schlechter haftende Überzüge als weniger reaktive "schwache Abscheidelösungen" (z. B. sehr

basisches Amin/Metalljodid/Jodwasserstoffsäure), mit denen eine sehr gute Haftung des Überzugs zu erreichen ist. Die Goldbeschichtung einer Zinkfolie mit einer Lösung aus Pyridin/Gold(I)jodid/Salzsäure haftet z. B. besser als mit
5 einer Lösung aus N,N-Dimethylformamid/Gold(I)jodid/Salzsäure.

Die Abscheidung der Edelmetallschichten auf dem Substrat erfolgt nach den für die stromlose Abscheidung aus Beschichtungsbädern üblichen Methoden, insbesondere durch
10 Eintauchen der zu beschichtenden Gegenstände in das Abscheidebad. Die zu beschichtenden Gegenstände können dabei im allgemeinen jede beliebige Form besitzen, die insbesondere durch den späteren Verwendungszweck bestimmt wird.

15 Für eine einwandfreie, gut haftende Beschichtung ist es notwendig, die Oberfläche der zu beschichtenden Metalle zu reinigen, wobei vor allem auf Staub-, Fett-, Feuchtigkeits- und insbesondere auch Oxidfreiheit zu achten ist. Nach erfolgter Reinigung wird das zu beschichtende Werk-
20 stück in trockenem Zustand dann vorzugsweise in das Beschichtungsbad eingetaucht. Für eine gute und gleichmäßige Beschichtung ist es erforderlich, den Gegenstand ruhig (bewegungslos) in dem unbewegten Beschichtungsbad zu belassen.

25

Anstelle des Eintauchens des Werkstücks in das Beschichtungsbad kann das Inkontaktbringen auch durch Aufbringen (Aufstreichen, Bepinseln) der Beschichtungslösung (Beschichtungsbad) auf das Werkstück erfolgen. Bei dieser Beschichtungsmethode ist es zweckmäßig, möglichst konzentrierte Beschichtungsbäder zu verwenden. Dieser Vorgang kann beliebig oft bis zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke wiederholt werden. Dieses Verfahren wird insbesondere dann vorzuziehen sein, wenn nur Teile eines Gegenstands beschichtet werden sollen (dazu ist bei der Eintauchmethode eine teilweise Abdeckung mit einer später wieder leicht zu entfernenden Schicht erforderlich) oder wenn
30
35

ein Eintauchen nicht oder nur schwierig möglich ist, wie z. B. in der Restaurationstechnik.

Die Dauer der Kontaktzeit richtet sich vor allem nach der
5 Abscheidungs geschwindigkeit und der gewünschten Schicht-
dicke. Der Abscheidevorgang kann jederzeit unterbrochen
werden (z. B. durch Herausnehmen des Werkstücks aus der
Lösung) und nach Begutachtung der Beschichtung durch aber-
maliges Inkontaktbringen weitergeführt werden. Dieser Vor-
10 gang kann bis zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke
beliebig oft wiederholt werden. Nach Erreichen der ge-
wünschten Schichtdicke werden Reste des Beschichtungsba-
des mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. mit Me-
thanol, Äthanol oder Aceton, entfernt und das Werkstück
15 getrocknet, z. B. durch Abwischen mit einem Tuch.

Die Qualität der Beschichtung, insbesondere deren Haftfe-
stigkeit, ist in hohem Maße von der Abscheidegeschwindig-
keit abhängig. Eine zu rasche Abscheidung (zu hohe Reak-
20 tivität) ergibt in der Regel einen schlechter haftenden
"amorphen" Belag als mit einem Beschichtungsbad geringerer
Reaktivität. Günstige Beschichtungszeiten liegen zwischen
einer Minute und einer Stunde.

25 Die Abscheidegeschwindigkeit (Reaktivität) des Beschich-
tungsbaus kann durch geeignete Auswahl und Kombination
der komplexbildenden Komponenten eingestellt werden. Sie
ist aber auch von der Konzentration des Edelmetallkom-
plexes im Beschichtungsbad und/oder der Säurekonzentration
30 abhängig. In der Regel erhöht sich mit steigender Konzen-
tration an Edelmetallkomplex und Säure die Abscheidege-
schwindigkeit. Aus sehr konzentrierten Lösungen kann die
Abscheidung z. B. schon in wenigen Sekunden erfolgen.

35 Durch Variation der komplexbildenden Komponenten, insbeson-

dere von Base und Halogenwasserstoffsäure, ist es auch möglich, Beschichtungslösungen zu erhalten, mit denen selektiv nur bestimmte Metalle beschichtet werden. Die Selektivität steht auch in engem Zusammenhang mit der Reaktivität. So kann z. B. die Abscheidegeschwindigkeit für
5 ein bestimmtes Metall durch Variation der Säuremenge reguliert werden. Eine Veränderung der Konzentration der Edelmetallkomplexe beeinflusst in der Regel nur die Abscheidegeschwindigkeit.

10

Die erreichbaren Schichtdicken sind in der Regel proportional zur Edelmetallkomplex-Konzentration des Beschichtungsbads und zur Kontaktzeit. Durch geeignete Wahl der Abscheidebedingungen werden im allgemeinen Schichtstärke
15 von 0,01 bis 4 μm erhalten.

Es ist auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren der stromlosen Metallabscheidung mit einem galvanischen Abscheideverfahren unter Zuhilfenahme von Strom zu kombinieren, wobei die beiden Abscheideverfahren gleichzeitig
20 oder hintereinander erfolgen können. Auf diese Weise lassen sich in der Regel noch stärkere Schichtdicken erzielen.

25 Zweckmäßig ist es, ein Beschichtungsbad immer nur für Substrate aus dem gleichen Metall zu verwenden. Die Abscheidung (Schichtdicke) kann durch Potentialmessung verfolgt werden. So wurde z. B. durch Potentialmessung an einem Kupferblech der Endwert der Beschichtung (maximale Beschichtung)
30 nach vier Tagen angezeigt. Um das Potential möglichst rückwirkungsfrei zu messen, wurde dazu ein Elektrometerverstärker verwendet (Eingangsstrom $< 50 \text{ mA}$), als Referenzpotential wurde ein Silberdraht verwendet. Das Anfangspotential betrug 100 mV und erreichte nach der oben
35 angegebenen Zeit praktisch einen Nullwert. Die Potential-

änderung während des Abscheidenvorgangs wurde mit Hilfe eines Schreibers graphisch aufgezeichnet.

Durch eine tropfenweise Zugabe von konzentrierter Säure
5 kann eine nahezu quantitative Ausnutzung des komplexierten Metalls für die Abscheidung aus dem als "erschöpft" erscheinenden Beschichtungsbädern erreicht werden. Eine zu große Menge an Säure wird dabei durch eine sofortige Fällung des noch in Lösung befindlichen Metalls als Halogenid, im Fall des Goldes als Metall, erkannt.
10

Aus den erschöpften Lösungen kann das Metall durch Verdünnen mit Wasser als Halogenid bzw. das Gold durch Zugabe einer wäßrigen Eisen(II)-salzlösung als Metall, ausgefällt und einem Recycling-Prozeß zugeführt werden. Dadurch
15 ist es möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Umweltbelastung gering zu halten.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit ein Verfahren
20 bereit gestellt, mit dem auf sehr einfache und rasche Weise die Herstellung gut haftender und korrosionsbeständiger Überzüge (z. B. Hauchvergoldung) mit bei stromlosen Verfahren bisher nicht erreichten Schichtstärken möglich ist. Das Verfahren kann ohne großen mechanischen Aufwand
25 und bei Raumtemperatur, also ohne großen Aufwand an Energie, durchgeführt werden. Durch das Arbeiten bei Raumtemperatur ist es außerdem auch möglich, Gegenstände zu beschichten, bei denen eine galvanische Abscheidung oder stromlose Beschichtung mit herkömmlichen Bädern aufgrund
30 ihrer Temperaturempfindlichkeit nicht möglich war. Durch einfaches Recycling (Abscheidung der Metalle aus den "erschöpften" Beschichtungsbädern, Destillation der Lösungsmittel) ist die Umweltbelastung sehr gering. Insbesondere werden durch die cyanidfreien Beschichtungsbäder auch die
35 bei den cyanidhaltigen bekannten Beschichtungsbädern auf-

tretenden Probleme bei der Handhabung und Abfallbeseitigung
 vermieden. Durch die Verwendung ungiftiger und schwer flüch-
 tiger Stoffe wird auch ein gefahrloses Inkontaktbringen der
 zu überziehenden Gegenstände durch einfaches Aufbringen
 5 (Bepinseln) möglich.

Schließlich ist es aufgrund der aufgezeigten großen Varia-
 tionsmöglichkeiten bei der Herstellung der Beschichtungs-
 bäder möglich, Beschichtungsbäder unterschiedlicher Reakti-
 10 vität und Selektivität zu erhalten, wodurch sich die Ge-
 schwindigkeit der Abscheidung, die Schichtdicke, die Sele-
ktivität für verschiedene Metallsubstrate usw. regulieren
 lassen. Auf diese Weise ergibt sich z. B. auch die Möglich-
 keit, Werkstücke, die aus verschiedenen Metallen zusammen-
 15 gesetzt sind und die nicht zerlegt werden sollen oder kön-
 nen, spezifisch zu beschichten.

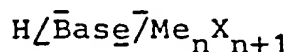
Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch Beschichtungsbä-
 der zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten auf
 20 entsprechend unedleren Metallen, die dadurch gekennzeichnet
 sind, daß sie einen Metallkomplex enthalten, der durch Um-
 setzung eines einwertigen Edelmetallhalogenids mit einer
 Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt
 ist, und einer Halogenwasserstoffsäure erhältlich sind.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die durch Um-
 setzung eines einwertigen Edelmetallhalogenes mit einer
 Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt
 ist, und einer Halogenwasserstoffsäure erhältlichen Edel-
 30 metallkomplexe.

Massenspektroskopische und röntgenstrukturanalytische Un-
 tersuchungen ergaben für Komplexe aus N,N-Dimethylformamid
 oder N,N-Diäthylacetamid als Base, Silberjodid und Jodwas-
 35 serstoffsäure die Struktur $H/\bar{N}, N\text{-Dimethylformamid}/Ag_2J_3$

und $H/\bar{N},N$ -Diäthylacetamid/ Ag_5J_6 . Für die erfindungsgemäßen Komplexe wird deshalb die allgemeine Formel



5

angenommen (n ist ganze Zahl, X ist Halogen). Die Kettenlänge des Anions wird dabei vermutlich durch die Art der Base bestimmt.

10 Nachfolgend werden für einige erfindungsgemäße Edelmetallkomplexe, die durch Verdünnen der Reaktionsmischung mit Aceton in kristallisierter Form erhalten wurden, die Schmelzpunkte (in °C, unter Zersetzung) aufgeführt.

15	Komplexbildende Komponenten	Schmelzpunkt (°C)
	AgJ/HJ/DMF	223 bis 225
	AgJ/HBr/DMF	215 bis 216
	AgJ/HCl/DMF	119 bis 121
	AgBr/HJ/DMF	220 bis 222
20	AgJ/HJ/MMF	144 bis 146
	AgJ/HBr/MMF	103 bis 105
	AgBr/HJ/MMF	105 bis 107
	AgJ/HJ/N-Methyl-2-pyrrolidinon	186 bis 188
	AgJ/HJ/N,N-Diäthylacetamid	146 bis 148
25	AgJ/HJ/Tetramethylharnstoff	154 bis 156

DMF = N,N-Dimethylformamid

MMF = N-Methylformamid

30 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher, ohne sie darauf zu beschränken.

B e i s p i e l 1

a) Herstellung eines Kupfer-Beschichtungsbad

5 Man vermischt 20 ml N,N-Dimethylformamid mit 1 ml konzentrierter Salzsäure (12n, spezifisches Gewicht 1,19) und trägt in diese Lösung unter Rühren bei Raumtemperatur 0,98 g feinpulverisiertes Kupfer(I)-chlorid ein. Nach dessen vollständiger Lösung verdünnt man mit 10 ml Aceton.

10

b) Beschichtung

In die unter a) dargestellte Lösung taucht man den zu verkupfernden trockenen Eisengegenstand, welcher von Oxid und sonstigen Verunreinigungen befreit wurde, bei Raumtemperatur während 2 Minuten ein, entnimmt ihn aus der Lösung und poliert mit einem Tuch. Die Schichtdicke des Kupferbelags beträgt 0,2 μm . Um größere Schichtdicken zu erzielen, kann der Eisengegenstand beliebig oft und lange (bis zu mehreren 15 Stunden) eingetaucht, entnommen und poliert werden. Auf 20 diese Weise ist es möglich, den entstehenden Belag dauernd in seinem Wachstum zu kontrollieren.

B e i s p i e l 2

25

a) Herstellung eines Silber-Beschichtungsbad

Man vermischt 20 ml N,N-Dimethylformamid mit 0,4 ml konzentrierter Salzsäure (12n, spezifisches Gewicht 1,19) und trägt in diese Lösung bei Raumtemperatur unter Rühren 30 0,94 g feinpulverisiertes Silber(I)-jodid ein. Nach dessen vollständiger Lösung verdünnt man mit 5 ml Aceton.

b) Beschichtung

In die unter a) dargestellte Lösung taucht man bei Raumtemperatur den zu versilbernden trockenen Kupfergegenstand, welcher von Oxid und sonstigen Verunreinigungen befreit wurde, 10 Minuten ein, entnimmt ihn aus der Lösung und poliert mit einem Tuch. Die Dicke der Silberauflage beträgt etwa 1 μm . Um größere Schichtdicken zu erreichen, kann wie in Beispiel 1 b) beschrieben verfahren werden.

10

B e i s p i e l 3

a) Herstellung eines Gold-Beschichtungsbäds

Man vermischt 30 ml N,N-Dimethylformamid mit 0,3 ml konzentrierter Salzsäure (12n, spezifisches Gewicht 1,19) und trägt in diese Lösung bei Raumtemperatur unter Rühren 0,3 g Gold(I)-jodid in feinpulverisierter Form ein. Nach vollständiger Lösung wird mit 10 ml Aceton verdünnt.

20

b) Beschichtung

In die unter a) dargestellte Lösung taucht man bei Raumtemperatur den zu vergoldenden trockenen Kupfer- oder Silbergegenstand, welcher von Oxid und sonstigen Verunreinigungen befreit wurde, eine Stunde ein, entnimmt ihn anschließend aus der Lösung und poliert mit einem Tuch. Die Dicke der Goldauflage beträgt etwa 0,5 μm . Die Beschichtung kann jederzeit innerhalb dieser einen Stunde unterbrochen werden, um so den Beschichtungsvorgang zu kontrollieren und zu beobachten (eventuell zu vermessen). Für eine Weiterbeschichtung kann wie in Beispiel 1 b) beschrieben verfahren werden.

35 Die Beschichtungsbäder können so lange verwendet werden,

bis sie erschöpft sind, wobei zu beachten ist, daß die Beschichtungsgeschwindigkeit direkt proportional zur Konzentration des noch in der Lösung vorhandenen Metallkomplexes ist.

5

Nach Beendigung des Beschichtungsvorgangs kann der veredelte Gegenstand, um Spuren des Beschichtungsbads zu entfernen, z. B. mit Aceton, Äthanol, Methanol, Putzbenzin oder Wasser gespült werden.

Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetall-
schichten auf Oberflächen von unedlen Metallen

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetall-
5 schichten auf entsprechend unedleren Metallen durch Ink-
taktbringen des zu beschichtenden Gegenstands mit einem
Beschichtungsbad, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß man ein Beschichtungsbad verwendet,
das einen Metallkomplex enthält, der durch Umsetzung eines
10 einwertigen Edelmetallhalogenids mit einer Base, die zur
Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer
Halogenwasserstoffsäure erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
15 k e n n z e i c h n e t , daß das Edelmetall Kupfer, Sil-
ber oder Gold ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß die zur Komplexbildung
befähigte Base eine solche ist, die durch die verwendete
Halogenwasserstoffsäure protoniert werden kann.

5

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die zur
Komplexbildung befähigte Base eine basische Stickstoff-
verbindung ist.

10

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man als Ha-
logenwasserstoffsäure Chlorwasserstoffsäure, Bromwasser-
stoffsäure oder Jodwasserstoffsäure verwendet.

15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Molver-
hältnis Base/Edelmetallhalogenid/Halogenwasserstoffsäure
1 bis 40/1/1 beträgt.

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Um-
setzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogenwasser-
stoffsäure in einem aprotischen organischen Lösungsmittel
25 durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Um-
setzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogenwasser-
30 stoffsäure bei Raumtemperatur durchführt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die
durch Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halo-
35 genwasserstoffsäure erhaltene Reaktionslösung direkt als

Beschichtungsbad verwendet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man zu der
5 durch Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogen-
wasserstoffsäure erhaltenen Reaktionslösung etwa die drei-
fache Menge der zur Umsetzung verwendeten Halogenwasser-
stoffsäure zusetzt und die so erhaltene Lösung als Be-
schichtungsbad verwendet.

10

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man aus der
durch Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogen-
wasserstoffsäure erhaltenen Reaktionslösung den Edelmetall-
15 komplex ausfällt, den ausgefällten Edelmetallkomplex in ei-
nem geeigneten Lösungsmittel auflöst und diese Lösung als
Beschichtungsbad verwendet.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, d a -
20 d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man den zu
beschichtenden Gegenstand in das Beschichtungsbad ein-
taucht.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, d a -
25 d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man das Be-
schichtungsbad auf den zu beschichtenden Gegenstand auf-
bringt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, d a -
30 d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Ab-
scheidung bei Raumtemperatur durchführt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man Edelme-
35 tallschichten mit Schichtstärken von 0,01 bis 4 μ m her-
stellt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man es mit
einem galvanischen Abscheidungsverfahren kombiniert.
- 5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man Kupfer
auf Zink, Eisen oder Blei abscheidet.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, d a -
10 d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man Silber
auf Zink, Eisen, Nickel, Zinn, Blei oder Kupfer abscheidet.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß man Gold auf Zinn, Zink, Blei, Eisen,
15 Platin, Nickel, Kupfer, Silber oder deren Legierungen abscheidet.
20. Das in den Beispielen beschriebene Verfahren zur
stromlosen Abscheidung von Edelmetallen.
- 20 21. Beschichtungsbad zur stromlosen Abscheidung von
Edelmetallschichten auf entsprechend unedleren Metallen,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß es einen
Edelmetallkomplex enthält, der durch Umsetzung eines ein-
wertigen Edelmetallhalogenids mit einer Base, die zur Kom-
25 plexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer Ha-
logenwasserstoffsäure erhältlich ist.
22. Beschichtungsbad nach Anspruch 21, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß das Edelmetall Kupfer,
30 Silber oder Gold ist.
23. Beschichtungsbad nach Anspruch 21 oder 22, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die zur Kom-
plexbildung befähigte Base eine solche ist, die durch die
35 verwendete Halogenwasserstoffsäure protoniert werden kann.

24. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Komplexbildung befähigte Base eine basische Stickstoffverbindung ist.

5

25. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenwasserstoffsäure Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff verwendet.

10

26. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Base/Edelmetallhalogenid/Halogenwasserstoffsäure 1 bis 40/1/1 beträgt.

15

27. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß es aus der durch Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogenwasserstoffsäure erhaltenen Reaktionslösung besteht.

20

28. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß es aus der durch Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogenwasserstoffsäure erhaltenen Reaktionslösung, zu der etwa die dreifache Menge der zur Umsetzung verwendeten Halogenwasserstoffsäure zugefügt ist, besteht.

25

29. Die in den Beispielen beschriebenen Beschichtungsbäder.

30

30. Edelmetallkomplexe, erhältlich durch Umsetzung eines einwertigen Edelmetallhalogenids mit einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer Halogenwasserstoffsäure, und nachfolgende Ausfällung aus dem Reaktionsgemisch.

35

31. Edelmetallkomplexe nach Anspruch 30, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß das Edelmetall Kupfer,
Silber oder Gold ist.
- 5 32. Edelmetallkomplexe nach Anspruch 30 oder 31, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die zur Kom-
plexbildung befähigte Base eine solche ist, die durch die
verwendete Halogenwasserstoffsäure protoniert werden kann.
- 10 33. Edelmetallkomplexe nach einem der Ansprüche 30 bis
32, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die
zur Komplexbildung befähigte Base eine basische Stickstoff-
verbindung ist.
- 15 34. Edelmetallkomplexe nach einem der Ansprüche 30 bis
33, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man
als Halogenwasserstoffsäure Chlorwasserstoff, Bromwasser-
stoff oder Jodwasserstoff verwendet.
- 20 35. Edelmetallkomplexe nach einem der Ansprüche 30 bis
34, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das
Molverhältnis Base/Edelmetallhalogenid/Halogenwasserstoff-
säure 1 bis 80/1/5 beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0081183

Nummer der Anmeldung

EP 82 11 1045

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)														
X	US-A-3 294 578 (POPECK) * Spalte 1, Zeilen 9-17 * -----	1-35	C 23 C 3/00														
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)														
			C 23 C														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-03-1983	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	